

JP61289051

Publication Title:

PRODUCTION OF ALDEHYDE

Abstract:

Abstract of JP61289051

PURPOSE:To produce an aldehyde economically in high yield and efficiency with single-step reaction, by oxidizing a compound having olefinic C-C double bond with H₂O₂ using a catalyst consisting of at least one kind of heteropolyacid and/or its salt. **CONSTITUTION:**An aldehyde (e.g. glutaraldehyde) can be produced by oxidizing a compound having olefinic C=C bond (e.g. cyclopentene) with hydrogen peroxide in the presence of a catalyst consisting of at least one kind of a heteropolyacid and/or heteropolyacid salt (salt of a metal of the groups I, II, III or VIII of the periodic table or salt of an organic base such as ammonium, amine, etc.) containing P, As, Si, B or Ge as the hetero-atom and Mo, W, Nb or V or their mixed coordination atoms as the polyatom and having a keggin structure or its analog. **USE:**Disinfectant, tanning agent, curing agent for microcapsule, etc. Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

⑫ 公開特許公報(A)

昭61-289051

⑤ Int. Cl.⁴ 識別記号 庁内整理番号 ⑬ 公開 昭和61年(1986)12月19日
C 07 C 47/00 8018-4H
45/28 7188-4H
// B 01 J 27/188 7059-4G
27/198 7059-4G 審査請求 未請求 発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 アルデヒドの製造方法

⑯ 特 願 昭60-129958

⑰ 出 願 昭60(1985)6月17日

⑱ 発 明 者 古 川 寛 川越市大字下広谷1226番地の55
⑱ 発 明 者 西 川 瑛 一 郎 埼玉県入間郡三芳町大字北永井862番地37
⑱ 発 明 者 小 山 武 夫 茅ヶ崎市堤5593番地
⑲ 出 願 人 東亜燃料工業株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
⑲ 代 理 人 弁理士 内 田 明 外2名

明 細 書

1. 発明の名称

アルデヒドの製造方法

2. 特許請求の範囲

ヘテロポリ酸および／又はヘテロポリ酸塩の
少なくとも1種類よりなる触媒の存在下、オレフ
イン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を過
酸化水素で酸化することを特徴とするアルデヒ
ドの製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術的分野

本発明はヘテロポリ酸又はヘテロポリ酸塩の
存在下にオレフィン性炭素・炭素二重結合を有
する化合物と過酸化水素を反応させてアルデヒ
ドを製造する方法に関するものである。

従来の技術

アルデヒド類は各種化学製品の重要な中間原
料でありある種のアルデヒド、例えばグルタル
アルデヒドは、殺菌剤、皮なめし剤、マイクロ
カプセル硬化剤などの用途にも使用され、安価

で効率の良い製造方法の開発が望まれている。

従来公知のアルデヒドの製法としては、オレ
フィンから1,2-ジオールを合成し、これを酸
化剤で酸化する方法、あるいは、オレフィンか
らオキシラン化合物(例えばシクロペンテンオ
キシド)を得、これを酸化する方法などがある
が、反応経路の簡素化、あるいは、アルデヒド
収率の改善、安全性等を考慮してオレフィンか
ら直接製造するプロセスの研究も行われてきた。

即ち、オレフィン性炭素・炭素結合を有する
化合物を原料としたアルデヒドの製造方法とし
て、硼素化合物とモリブデン塩を必須成分とし
た過酸化水素による方法(特公昭51-286
06号公報)、硼素化合物とタングステン化合
物を必須成分とした過酸化水素による方法(特
開昭57-95921号公報)、周期律表第4、
第5および第6周期のⅡb, Vb, Ⅶb, Ⅷb,
およびⅧ族の元素の化合物の1種以上を用いた、
アルカリデンパーオキサライドによる方法(特開
昭57-145826号公報)などがある。

発明が解決しようとする問題点

オレフィン性炭素・炭素結合を有する化合物を原料とした上記アルデヒドの製造方法は、共触媒として硼素化合物を使用する場合、多量の硼素化合物を必要とし、酸化剤として用いる過酸化水素中の水分あるいは、反応により生成する水分により触媒活性が著しく低下したり副生成物である1,2-ジオール、カルボン酸等が多いという問題がある。これに対し酸化剤としてアルカリデンパーオキサイドを用いる方法は上記水分等の問題はある程度解消されるが酸化剤が過酸化水素に比し、高価であり、工業的生産に於いては、必ずしも有利とは云えない。

問題を解決する為の手段

発明の要旨

本発明者らは、反応中間体としてオゾナイドの如き爆発の危険性のあるものを生成せず、合成ステップが最も短く工業的に有望と思われるオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物の過酸化水素酸化によるアルデヒドの1段階

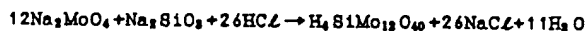
成法につき、検討を行った結果、従来本合成用触媒として必須とされていた硼素化合物の添加を必要としない新しい触媒系を見出し、本発明を完成した。

すなわち、本発明はヘテロポリ酸及び／又はヘテロポリ酸塩の少くとも1種類よりなる触媒の存在下、オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物を過酸化水素で酸化することの特徴とするアルデヒドの製造方法に関するものである。

触媒

本発明に使用される触媒は、公知のヘテロポリ酸および／又はヘテロポリ酸塩の少くとも1種類よりなる。特に好ましいヘテロポリ酸はヘテロ原子がP, As, Sb, BあるいはGeでポリ原子がMo, W, Nb, V およびそれらの混合配位種であるケギン構造又はその類似体のヘテロポリ酸である。又、ヘテロポリ酸塩は、上記ヘテロポリ酸の周期律表第Ⅰ族、第Ⅱ族、第Ⅲ族、第Ⅶ族の金属塩、及びアンモニウム、アミン等の

有機塩基塩であり部分塩でも良い。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は公知の方法で調製できる。例えば、ケギン(Keggin)構造のヘテロポリ酸は、モリブデン酸ナトリウム等のポリ原子の酸素酸塩とヘテロ原子の単酸素酸、またはその塩を含む酸性水溶液を熱することにより得られる。



ヘテロポリ酸塩は、例えば遊離のヘテロポリ酸を所定量の塩基で中和することにより得られる。該塩基としてはアルカリ金属の炭酸塩、重炭酸塩アルコラートあるいはピリジン、トリエチルアミン等の有機塩基類などがある。ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩としては次の様なものが例示できる。

リンモリブデン酸、砒素モリブデン酸、ケイモリブデン酸、ゲルマノモリブデン酸、ホウモリブデン酸、リンモリブドタングステン酸、リンモリブドバナジン酸、リンモリブドニオブ酸、リンモリブドタングストニオブ酸、リンモリブ

ドタングストバナジン酸、砒素モリブドタングステン酸、砒素モリブドバナジン酸、砒素モリブドニオブ酸、砒素モリブドタングストニオブ酸、砒素モリブドタングストバナジン酸、ケイモリブドタングステン酸、ケイモリブドタングストニオブ酸、ケイモリブドタングストバナジン酸、ゲルマノモリブドタングステン酸、ゲルマノモリブドタングストニオブ酸、ゲルマノモリブドタングストバナジン酸、ホウモリブドタングステン酸、ホウモリブドタングストバナジン酸、ホウモリブドタングストニオブ酸、リンタングステン酸、砒素タングステン酸、ケイタングステン酸、ゲルマノタングステン酸、ホウタングステン酸、リンタングストバナジン酸、リンタングストニオブ酸、砒素タングストバナジン酸、砒素タングストニオブ酸、ケイタングストバナジン酸、ケイタングストニオブ酸、ゲルマノタングストバナジン酸、ゲルマノタングストニオブ酸、ホウタングストバナジン酸、ホウタングストニオブ酸、リンバナジン酸、砒素

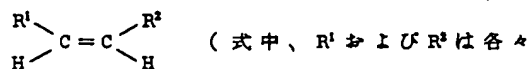
バナジン酸、ケイニオブ酸、グルマノバナジン酸、ホウバナジン酸、リンニオブ酸、砒素ニオブ酸、ケイニオブ酸、グルマノニオブ酸、ホウニオブ酸及びこれらのリチウム塩、ナトリウム塩、カリウム塩、ルビジウム塩、セシウム塩、ベリリウム塩、マグネシウム塩、カルシウム塩、ストロンチウム塩、バリウム塩、銅塩、銀塩、亜鉛塩、カドミウム塩、鉄塩、コバルト塩、ニッケル塩、ルテニウム塩、ロジウム塩、パラジウム塩、白金塩等の金属塩あるいはアンモニウム塩、トリメチルアミン塩、トリエチルアミン塩、ピリジン塩等の有機塩基塩等があげられる。ヘテロポリ酸塩を触媒として用いる場合、予め別途ヘテロポリ酸と塩基より調製したものを使用する他、反応系へヘテロポリ酸と塩基を加えて、該反応器中でヘテロポリ酸塩として使用することもできる。

ヘテロポリ酸およびヘテロポリ酸塩は結晶水を含有了たまま用いても良いが、加熱等により結晶水の一部又は全部を除いて使用する方が好ま

しい。水素が好ましいが、水溶液として入手した場合は、有機溶剤により抽出する等して水分を減少あるいは除去するのが好ましい。過酸化水素の使用量は、一般に原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して0.1～1.0モル、好ましくは0.2～2モルの範囲である。

オレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物

本発明に用いるに好適なオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物は一般式：



水素、フェニル基、又はハロゲン、 $C_1 \sim C_8$ のアルキル基、 $C_1 \sim C_8$ のアルコキシ基、ニトリル基等の置換基を有するフェニル基又は $C_1 \sim C_{10}$ の直鎖もしくは分岐のアルキル基か、あるいはハロゲン、水酸基、アルコキシ基、カルボアルコキシ基、ニトリル基、シクロアルキル基、芳香族残基で置換された直鎖もしくは、分岐のアルキル基である。更に R^1 、 R^2 は互いに結合しシク

しい。本発明の触媒成分の使用量は広範囲に変えられるが、一般には、原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して、 $1.0 \times 10^{-3} \sim 1.0 \times 10^{-1}$ モル、好ましくは $1.0 \times 10^{-4} \sim 1.0 \times 10^{-2}$ モルの範囲である。

本発明の方法において好ましく用いられる溶媒としては、カルボン酸、リン酸、スルホン酸、フォスホン酸、フォスフィン酸およびそれらのエステル、酸アミドおよびアルコールであり、例えば、エチルアセテート、ブチルアセテート、アミルアセテート、ヘキシルアセテート、オクタールアセテート、エチルプロピオネート、ブチルプロピオネート、トリブチルフォスフェート、トリオクタールフォスフェート、メタンホスホン酸ジメチルエステル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド等である。

過酸化水素

本発明の方法は水の存在下でも行なえるが、非水系の方がより好ましい。即ち無水の過酸化

水素が好ましいが、水溶液として入手した場合は、有機溶剤により抽出する等して水分を減少あるいは除去するのが好ましい。過酸化水素の使用量は、一般に原料のオレフィン性炭素・炭素二重結合を有する化合物1モルに対して0.1～1.0モル、好ましくは0.2～2モルの範囲である。

直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としては、メチル、エチル、プロピル、イソブチル、tert-ブチル、ペンチル、ヘキシル、ヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル、ドデシル、ペンタデシル、ヘキサデシル、オクタデシル、およびこれらの異性体である。この中で特に $C_3 \sim C_8$ のアルキル基がよく使用される。

置換された直鎖もしくは分岐のアルキル基の例としてはクロロメチル、β-クロロエチル、2-(β-エチル)-ヘキシル、2,4-ジイソプロピル、ヒドロキシメチル、β-ヒドロキシエチル、α-ヒドロキシヘキシル、2-ヒドロキシメチルヘキシル、β-メトキシエチル、3-プロポキシプロピル、α-ヘキソキシメチルヘキシル、2,4,6-トリメトキシヘキシル、2-(メトキシメチル)-プロピル、カルボメトキシメチル、3-(カルボプロポキシ)-プロ

ビル, 3-(カルボキシ)-ヘキシル, β -シアノエチル, 2-(β -シアノエチル)-プロピル, ω -シアノヘブチルおよび ω -シアノオクチル, フェニルメチル, フェニルエチル, フェニルプロピル, フェニル-tert.-ブチル, ω -フェニルヘキシルなどである。

置換基を有するフェニル基の例としては、4-クロロフェニル, 2,4-ジクロロフェニル, 4-メトキシフェニル, 4-クロロ-2-メトキシフェニル, 4-プロポキシフェニル, 4-tert.-ブトキシフェニル, 4- α -ヘキソキシルフェニル, 4-シアノフェニル, 4-シアノ-3,5-ジメチルフェニルなどがあげられる。

オレフィンおよび上記置換基を有するオレフィン性化合物の例を挙げれば次の通りである：エチレン、プロピレン、1-ブチレン、2-ブチレン、イソブチレン、1-ペンテン、2-ペンテン、1-ヘキセン、2-ヘキセン、3-ヘキセン、1-ヘブテン、2-ヘブテン、3-ヘブテン、1-オクテン、ノネン、1-デセン、

2-デセン、1-ウンデセン、4-ウンデセン、5-デセン、2,5-ジメチル-3-ヘキセン、2,2,5,5-テトラメチル-3-ヘキセンおよび8-ヘキサデセン、1,4-ジフルオロ-2-ブチレン、1,2-ジトリフルオロメチルエチレン、3-クロロ-1-プロピレン、4-クロロ-1-ブチレン、3-クロロ-2-ブチレン、1,4-ジクロロ-2-ブテン、1,1,4,4-テトラクロロ-2-ブテン、6-クロロ-1-ヘキセン、1,6-ジクロロ-3-ヘキセン、7-クロロ-1-ヘブテン、7,6-ジクロロ-2-ヘブテン、1,7-クロロ-3-ヘブテン、3,5,7-トリクロロ-1-オクテン、1,8-ジクロロ-4-オクテン、1,2-ジシクロブチルエチレン、1,2-ジシクロペンチルエチレン、1,2-ジシクロドデシルエチレン、3-ヒドロキシ-1-プロペン、1,6-ジヒドロキシ-3-ヘキセン、3-メトキシ-1-プロペン、1,4-ジメトキシ-1-

ブテン、1,6-ジメトキシ-3-ヘキセン、1,6-ジプロポキシ-3-ヘキセン、1,10-ジメトキシ-5-デセン、1,10-ジカルボヘキソキシ-5-デセン、1,4-ジカルボメトキシ-2-ブテン、1,8-ジカルボメトキシ-4-オクテン、1,8-ジカルボエトキシ-4-オクテン、1,8-ジカルボメトキシ-2,7-ジシクロヘキシル-4-オクテン、1,4-ジシアノ-2-ブテン、1,6-ジシアノ-3-ヘキセン、1-シアノ-3-ペンテン、2-シアノ-3-ペンテン、フェニルエチレン、1,2-ジフェニルエチレン、1,4-ジフェニル-2-ブテン、1,2-ジ-(p-クロロフェニル)-エチレン、1,2-ジ-(p-メトキシフェニル)-エチレン、1,2-ジ-(p-フルオロフェニル)-エチレン、1,2-ジ-(2,4-ジメチルフェニル)-エチレン、1,2-ジ-(p-シクロヘキシルフェニル)-エチレン、1,2-ジ-(2-クロロ-4-tert.-ブチルフェニル)-エチレン、

1,2-ジ-(1-tert.-ブチルフェニル)-エチレン、1,4-ジビニルベンゼン、2,4-ジビニルベンゼン、p-クロロフェニルエチレンおよびp-フルオロフェニルエチレン。1-フェニル-2-ブテン、1-フェニル-3-ブテン、シクロペンテン、3-クロロ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジクロロ-1,2-シクロペンテン、4-ヒドロキシ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジメチル-1,2-シクロペンテン、3,5-ジエチル-1,2-シクロペンテン、4-イソプロピル-1,2-シクロペンテン、4-tert.-ブチル-1,2-シクロペンテン、3,5-ジフェニル-1,2-シクロペンテン、3,5-ジ-(4-クロロフェニル)-1,2-シクロペンテン、4-フェニル-1,2-シクロペンテン、3-メトキシ-1,2-シクロペンテン、4-プロポキシ-1,2-シクロペンテン、3,5-ジイソプロポキシ-1,2-シクロペンテン、4-tert.-ブトキシ-1,2-シクロペンテン、4-

- 1 - ヘキソキシ - 1・2 - シクロペンテン、
 3 - カルボメトキシ - 1・2 - シクロペンテン、
 4 - カルボプロボキシ - 1・2 - シクロペンテン、
 3・5 - ジ ((β - カルボメトキシ) - エチル) - 1・2 - シクロペンテン、3 - シアノ
 - 1・2 - シクロペンテン、4 - シアノシクロ
 ペンテン、4 - (β - シアノエチル) - 1・2
 - シクロペンテン、3 - フルオロ - 1・2 - シ
 クロペンテン、3 - トリフルオロメチル - 1・
 2 - シクロペンテン、シクロヘキセン、3 - フ
 ルオロ - 1・2 - シクロヘキセン、3 - トリフ
 ルオロメチル - 1・2 - シクロヘキセン、3 -
 クロロ - 1・2 - シクロヘキセン、4 - クロロ
 - 1・2 - シクロヘキセン、5 - クロロ - 1・
 2 - シクロヘキセン、4・5 - ジクロロ - 1・
 2 - シクロヘキセン、3 - ヒドロキシ - 1・2
 - シクロヘキセン、3・5 - ジヒドロキシ - 1
 ・2 - シクロヘキセン、3 - メチル - 1・2 -
 シクロヘキセン、4 - メチル - 1・2 - シクロ
 ヘキセン、5 - エチル - 1・2 - シクロヘキセ

ジヒドロキシ - 1・2 - シクロヘプテン、3 -
 フェニル - 1・2 - シクロヘプテン、5 - フェ
 ニル - 1・2 - シクロヘプテン、4・5 - ジ
 ((p - tert.-ブチル) - フェニル) - 1・2
 - シクロヘプテン、3 - メトキシ - 1・2 - シ
 クロヘプテン、5 - メトキシ - 1・2 - シクロ
 ヘプテン、3 - プロボキシ - 1・2 - シクロヘ
 プテン、5 - tert.-ブトキシ - 1・2 - シクロ
 ヘプテン、3 - カルボメトキシ - 1・2 - シク
 ロヘプテン、4 - カルボメトキシ - 1・2 - シ
 クロヘプテン、3・1 - ジカルボメトキシ - 1
 ・2 - シクロヘプテンおよび 5 - (β - カルボ
 メトキシ) - エチル - 1・2 - シクロヘプテン
 などである。

反応条件

本発明の方法は - 40℃ ~ 80℃、特に好ま
 しくは 0℃ ~ 60℃ の温度範囲で行う。圧力は
 他の条件 (温度、溶媒など) により決定するが
 反応に重大な影響はない。反応時間は、原料、
 反応温度、触媒量などにより異なるが一般に短時

ン、3・5 - ジイソプロピル - 1・2 - シクロ
 ヘキセン、4・5 - ジ - 1 - ヘキシル - 1・2
 - シクロヘキセン、4 - フェニル - 1・2 - シ
 クロヘキセン、4・5 - ジフェニル - 1・2 -
 シクロヘキセン、4 - (p - クロロフェニル)
 - 1・2 - シクロヘキセン、3 - メトキシ - 1
 ・2 - シクロヘキセン、4 - エトキシ - 1・2
 - シクロヘキセン、5 - イソプロボキシ - 1・
 2 - シクロヘキセン、4 - ヘキソキシ - 1・2
 - シクロヘキセン、4 - (β - シアノエチル)
 - 1・2 - シクロヘキセン、シクロヘプテン、
 3 - メチル - 1・2 - シクロヘプテン、3・7
 - ジメチル - 1・2 - シクロヘプテン、4・5
 ・6 - トリメチル - 1・2 - シクロヘプテン、
 5 - イソプロピル - 1・2 - シクロヘプテン、
 5 - tert.-ブチル - 1・2 - シクロヘプテン、
 3 - クロロ - シクロヘプテン、4 - (β - クロ
 ロエチル) - 1・2 - シクロヘプテン、4・6
 - ジクロロ - 1・2 - シクロヘプテン、5 - ヒ
 ドロキシ - 1・2 - シクロヘプテン - 4・5 -

間で良く、回分法、連続法いずれでも行うこと
 が出来る。また反応終了後の反応混合物中のアル
 デヒドは公知の方法、例えば蒸留等により分離
 できる。例えば、水と非混和性の溶媒中で反
 応を行い、生成アルデヒドを水で抽出し、蒸留
 する方法がある。蒸留は場合により熱分解を伴
 い製品の収率を低下するため、減圧にて行うこ
 とも考慮されるべきである。

発明の効果

本発明の方法により、オレフィン性炭素・炭
 素二重結合より一段で収率よくアルデヒドを合
 成できる。また先行の一段法プロセスにおいて
 必須とされていた非水条件、あるいは開裂化合
 物の添加等を必ずしも必要とせずに効率よく安
 価にアルデヒドを製造できる。

以下実施例により本発明を更に詳細に説明す
 るがこれにより本発明を限定するものではない。

なお実施例において生成物の分析は全て珪酸
 土担体に 15% ノニルフェノキシポリ (エチ
 レンオキシ) エタノールを支持した 3 m のカラ

ムを用い、ブチルホスフェートを内部標準としたガスクロマトグラフ分析によつた。

実施例 - 1

攪拌器および還流冷却器を備えた200mlガラス製反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェートの溶液45gとリンモリブデン酸(小宗化学製)を過酸化水素に対して0.42モル%加えた後35℃に昇温し攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。

更に35℃で3時間攪拌した後、反応液をガスクロマトグラフで分析した。

その結果該液中に5.5重量%のグルタルアルデヒドと1.47重量%の1,2-シクロペンタンジオール、0.08重量%のシクロペンタンオキシドが存在した。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対し15.5モル%に相当する。

実施例 - 2

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6

再びエバポレーターで蒸発乾固し、更に室温で真空排気を行つてモリブデン原子9とタングステン原子3の混合配位リンモリブドタングステン酸を調製した。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェートの溶液45gと上記で調製したリンモリブドタングステン酸を過酸化水素に対して0.15モル%加えた後35℃に昇温し攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。

更に35℃で3時間攪拌した後反応液をガスクロマトグラフで分析した。その結果該液中に6.7重量%のグルタルアルデヒドと4.6重量%の1,2-シクロペンタンジオールが存在した。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対し19.0モル%に相当する。

実施例 - 4

モリブデンとタングステンの原子比が6対6になるように $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ と $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の量をかえて実施例3と同様の条件でリンモリブ

重量%を含むトリブチルホスフェートの溶液45gとリンタングステン酸(小宗化学製)を過酸化水素に対して0.42モル%加えた後35℃に昇温し攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。更に35℃で3時間攪拌した後、反応液をガスクロマトグラフで分析した。その結果該液中に15.5重量%のグルタルアルデヒドと3.14重量%の1,2-シクロペンタンジオールが存在した。

生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対し4.5モル%に相当する。

実施例 - 3

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8.15gを200ccの水に溶かし、そこへ $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 49.87gと

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 22.66gを加えて溶かした。攪拌しながら80℃で3時間保ち、溶液をエバポレーターで約100ccに濃縮し80℃で2.4重量% HCl 100ccを滴下した。次いで室温に冷却し、200ccのエチルエーテル加えて、ヘテロポリ酸のエーテレートを分液ロートで分離し

ドタングステン酸を調製した。この触媒を過酸化水素に対して0.15モル%用いて実施例1と同様の方法、条件で反応を行つた。その結果該液中に6.6重量%のグルタルアルデヒドと5.4重量%の1,2-シクロペンタンジオールが存在していた。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対し18.7モル%に相当する。

実施例 - 5

100ccの熱水に NaVO_3 2.44gを溶解し、別に100ccの水に Na_2HPO_4 7.1g溶かし両液を混合して90℃に保ちながら、濃硫酸5ccを滴下した。更に200ccの熱水に $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 121.0gを溶かし、その溶液を前記混合液に攪拌しながら加えた。90℃で1時間保つた後濃硫酸8.5ccを攪拌しながら滴下した。その液をエバポレーターで約200ccに濃縮し、室温に冷却して200ccのエチルエーテルを加えて、ヘテロポリ酸のエーテレートを分液ロートで分離し再びエバポレーターで蒸発乾固して、更に室温で真空排気を行い、モリブデン原子10と

バナジウム原子2モル配合配位リンモリブドバナジン酸を調製した。

この触媒を過酸化水素に対して0.42モル%用いて実施例1と同様の方法、条件で反応を行った。その結果該液中に2.7重量%のグルタルアルデヒドと1.5重量%の1,2-シクロペンタンジオールが存在していた。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対し7.4モル%に相当する。

実施例 - 6

$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 20.1gを100ccの水に溶かした後、80℃に加熱し、攪拌しながら MoO_3 1.67gを4回に分けて加えた。そこへ Na_2CO_3 3g加え、 GeO_2 を0.87g加えた後さらに Na_2CO_3 2g加えた。再び GeO_2 0.87gを加えて、溶液を100℃にして1時間攪拌した。加熱をやめて濃塩酸15ccを滴下した。室温に冷却して濃塩酸5ccを滴下し、エチルエーテル100ccを加えて、ヘテロポリ酸のエーテルートを分液ロートで分取しエバポレーターで蒸発

ペンテンに対して17.4モル%に相当する。

実施例 - 8

シクロペンテンを滴下するときの温度を40℃および反応温度を40℃にした以外は、実施例1と同様に反応を行ったのち反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に6.80重量%のグルタルアルデヒドと3.37重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して18.9モル%に相当する。

実施例 - 9

実施例1と同様の反応器に過酸化水素1.05重量%を含むトリブチルホスフェートの溶液35gとリンモリブデン酸を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながら過酸化水素の2倍モルに相当するシクロペンテン14.7gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に7.51重量%のグルタルアルデヒドと1.21重量%の

乾固して更に60℃で真空排気を行い、グルマノモリブデン酸を調製した。

この触媒を過酸化水素に対して0.42モル%用いて、実施例1と同様の方法、条件で反応を行った。その結果該液中に2.6重量%のグルタルアルデヒドと0.6重量%の1,2-シクロペンタンジオールが存在していた。生成グルタルアルデヒドは原料シクロペンテンに対し6.9モル%に相当する。

実施例 - 7

実施例1と同様の反応器に過酸化水素1.11重量%を含むトリブチルホスフェートの溶液45gとリンモリブデン酸を過酸化水素に対して1.0モル%加えたのち35℃に昇温し攪拌しながらシクロペンテン15.0gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に6.28重量%のグルタルアルデヒドと5.31重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロ

1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して16.9モル%に相当する。

実施例 - 10

リンモリブデン酸23.66gを100ccの蒸留水に溶解しそこへモリブデン酸の相当量に相当する無水炭酸ナトリウム0.53gを加えたのち、蒸発乾固で水を除きさらに室温で2時間真空排気をして、リンモリブデン酸の部分ナトリウム塩を調製した。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素1.06重量%を含むトリブチルホスフェート溶液45gとリンモリブデン酸の部分ナトリウムを過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち、35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン14.5gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に7.01重量%のグルタルアルデヒドと1.15重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルア

ルデヒドは加えたシクロペンテンに対して12.7モル%に相当する。

実施例 - 11

リンモリブデン酸23.66gを100ccの蒸留水に溶解しそこへリンモリブデン酸の当量に相当する無水炭酸ナトリウム15.9gを加えたのち蒸発乾固により水を除き、さらに室温で2時間真空排気をして、リンモリブデン酸ナトリウムを調製した。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェート溶液45gとリンモリブデン酸ナトリウムを過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち、35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に6.23重量%のグルタルアルデヒドと1.11重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して17.4

に対して18.9モル%に相当する。

実施例 - 13

リンモリブデン酸23.66gを100ccの蒸留水に溶解し、そこへリンモリブデン酸の%当量に相当する塩基性炭酸マグネシウム0.97gを加えたのち、蒸発乾固により水を除き、さらに室温で2時間真空排気をして、リンモリブデン酸の部分マグネシウム塩を調製した。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェート溶液45gとリンモリブデン酸の部分マグネシウム塩を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に7.10重量%のグルタルアルデヒドと1.33重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して19.9モル%に相当する。

モル%に相当する。

実施例 - 12

リンモリブドタングステン酸 ($H_3PMo_9W_3O_{40}$)

11.08gを50ccの蒸留水に溶解し、そこへリンモリブドタングステン酸の%当量に相当する無水炭酸ナトリウム0.53gを加えたのち、蒸発乾固により水を除き、さらに室温で2時間真空排気をして、リンモリブドタングステン酸の部分ナトリウム塩を調製した。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェート溶液45gとリンモリブドタングステン酸の部分ナトリウム塩を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に6.72重量%のグルタルアルデヒドと4.74重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに

実施例 - 14

実施例1と同様の反応器に過酸化水素24.4重量%を含むイソアミルアセテート100gとリンモリブデン酸を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン7.3gを5分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に1.22重量%のグルタルアルデヒドと0.25重量%の1,2-ペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して11.9モル%に相当する。

実施例 - 15

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.8重量%を含むトリブチルホスフェート45gとリンモリブデン酸を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながらシクロヘキセン17.6gを10分間で滴下した。35℃で4時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応

液中に3.67重量%のアジポアルデヒドが含まれていた。これは加えたシクロヘキセンに対して9.3モル%に相当する。

実施例 - 16

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.4重量%を含むトリブチルホスフェート4.5gとリンモリブデン酸を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながら3-ヘキセン17.3gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に2.15重量%のプロピオンアルデヒドが含まれていた。これは加えた3-ヘキセンに対して10.8モル%に相当する。

実施例 - 17

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェート溶液4.5gとリンモリブデン酸を過酸化水素に対して0.42モル%加えたのち40℃に昇温し、攪拌しながら1-フェニル-2-ブテン27.8gを10

分間で滴下した。40℃で2時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析したところ、反応液中に2.94重量%のフェニルアセトアルデヒドと1.36重量%のアセトアルデヒドが含まれていた。

比較例 1

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.8重量%を含むトリブチルホスフェートの溶液5.0gと酸化モリブデンアセチルアセトネート ($\text{MoO}_3(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$) を過酸化水素に対して1.0モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン16.3g10分間で滴下した。

35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析を行ったところ、反応溶液中に0.98重量%のグルタルアルデヒドと0.32重量%の1,2-シクロペンタンジオールを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して2.4モル%に相当する。

比較例 2

のグルタルアルデヒドと0.31重量%の1,2-シクロペンタンジオールおよび0.25重量%のシクロペンテンオキシドを含有していた。グルタルアルデヒドは加えたシクロペンテンに対して1.03モル%に相当する。

実施例1と同様の反応器に過酸化水素4.88重量%を含むトリブチルホスフェート溶液5.0gとタングステン酸を過酸化水素に対して1.0モル%加えたのち35℃に昇温し攪拌しながらシクロペンテン13.8gを10分間で滴下した。

35℃で2時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析を行なったところ、反応溶液中にはグルタルアルデヒドおよび1,2-シクロペンタンジオールは含まれていなかった。

比較例 3

実施例1と同様の反応器に過酸化水素10.6重量%を含むトリブチルホスフェート溶液4.5gと過酸化水素に対して酸化モリブデンアセチルアセトネート ($\text{MoO}_3(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2$) を1.0モル%、無水ホウ酸を3.0モル%加えたのち35℃に昇温し、攪拌しながらシクロペンテン14.3gを10分間で滴下した。35℃で3時間攪拌を続けたのち、反応液をガスクロマトグラフで分析を行ったところ、反応液中に3.73重量%

代理人	内 田 明
代理人	森 原 亮 一
代理人	安 西 篤 夫

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☒ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.